

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—17121

⑮ Int. Cl.³

C 08 J 3/06

C 08 F 8/12

識別記号

CEY

庁内整理番号

7180—4F

6946—4J

⑯ 公開 昭和58年(1983)2月1日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ アクリル系ポリマーの親水化方法

⑰ 特 願 昭56—116061

⑱ 出 願 昭56(1981)7月24日

⑲ 発 明 者 野尻昭夫

東京都品川区二葉2丁目9番15
号古河電気工業株式会社中央研
究所内

⑳ 発 明 者 沢崎隆

東京都品川区二葉2丁目9番15
号古河電気工業株式会社中央研
究所内

㉑ 発 明 者 中村公行

東京都品川区二葉2丁目9番15
号古河電気工業株式会社中央研
究所内

㉒ 出 願 人 古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6
番1号

㉓ 出 願 人 古河電池株式会社

横浜市保土ヶ谷区星川2丁目16
番1号

㉔ 代 理 人 弁理士 鈴江武彦 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

アクリル系ポリマーの親水化方法

2. 特許請求の範囲

(1) アクリル系ポリマーをアルカリ処理した後水処理することを特徴とするアクリル系ポリマーの親水化方法。

(2) 上記アクリル系ポリマーはアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルのいずれか1方又は両方を30モル%以上含むアクリル系ポリマーであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のアクリル系ポリマーの親水化方法。

3. 発明の詳細を説明

本発明は本来親水性を有していないアクリル系ポリマーの親水化方法に関し、さらに詳しくはモノマー成分として少くとも30モル%のアクリル成分又はメタクリル成分を含むアクリル系ポリマーの親水化方法に関する。

アクリル系ポリマーは、一般に例えばエマル

ジョン化されて工業用塗料、紙や布の表面処理剤、木材等の接着剤として使用されている。いずれもこれらの用途では耐水性を要求されているので、出来る限り耐水性を高めるために親水基の導入を極力避けてエマルジョン化し、塗布あるいは含浸によつて目的物に付着した後乾燥し、場合によつては架橋結合を導入して使用される。

本発明はかかる耐水性樹脂として用いられているアクリル系ポリマーを逆に親水化することにより、上記従来の用途とは全く異なる電池用セパレータや流体分離膜として使用できることを見出し鋭意親水化方法を研究した結果をなれたものである。

すなわち本発明はアクリル系ポリマーをアルカリ処理した後水処理することを特徴とするアクリル系ポリマーの親水化方法である。

本発明におけるアクリル系ポリマーとは、モノマー成分としてアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの少なくとも1方を30モル

多以上含むポリマーであり、他のモノマーとしては特に限定されるものではないが、例えばアクリル酸、メタクリル酸、スチレン、ブタジエン、酢酸ビニル、塩化ビニル、エチレン、プロピレン、アタリロエトリル、アタリルアミド、イソブレン、ビニルメチルケトン、アタロレイン、アリルグリシジルエーテル等がある。

また、上記アタリル酸エステルとしては、例えばアタリル酸メチル、アタリル酸エチル、アタリル酸2-エチルヘキシル、アタリル酸ヒドロキシエチル、アタリル酸ブチル、アタリル酸グリシジルの如きアタリル酸と1価アルコールとのエステルであり、また上記メタクリル酸エステルとしては、例えばメタクリル酸エチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸グリシジルの如きメタクリル酸と1価アルコールとのエステルである。

また本発明に用いるアタリル系ポリマーには上記アタリル酸またはメタクリル酸と多価アル

可性カリ、水酸化カルシウム等のアルカリ性水溶液でアタリル系ポリマーを処理例えば該溶液中に浸漬、該溶液を散布又は塗布などして接触をさせる。

処理方法としては、アタリル系ポリマーのフィルム又はシートあるいはフィルム状又はシート状等の基材にアタリル系ポリマーを付着した複合物を全面アルカリ性溶液に浸漬しておこなうのが普通である。パツテ方式でこれを行つてもよく、または連続的に処理槽を過して行つてもよい。

処理の温度と時間は、処理すべき物品の形状、樹脂組成、必要とされる親水性の程度などにより種々異なることは勿論であるが、一般には温度は約20℃以上、好ましくは60～100℃であり、時間は5分～20時間である。場合によつては温度100℃以上で加圧下で行うこともある。

本発明における水処理は、アルカリ処理に引続いて行われるものであるが単にアルカリ分を

コールとのエステル例えばエチレングリコールジアタリレート、グリセリントリメタクリレートを少量含有する場合もある。

本発明で用いるアタリル系ポリマーを構成する主モノマー成分であるアタリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの含有量は30モル%以上であり、モノマー成分の含有量は70モル%以下である。しかしモノマーとしてアタリル酸、メタクリル酸又はマレイン酸等の親水性モノマーを用いるときはその含有量は10モル%以下に限定される。その理由はアタリル系ポリマーの耐水性を保持するためである。

本発明で用いるアタリル系ポリマーは界面活性剤やそのポリマーと同種の低分子量ポリマーにて水中に分散してエマルジョンとして、又は粉末状あるいはブロック状として通常入手され、これを適当な形状に成形して本発明の処理を行なう。

本発明におけるアルカリ処理は、濃度5重量%以上好ましくは10重量%以上苛性ソーダ、

洗浄し安るだけに行われるのではなくて、水処理によつて親水化反応を十分進行させるものである。しかし水処理は時間を限つて行う必要があり、処理時間が長がすぎるとアタリル系ポリマーは親水化されたために膨潤し好ましくない。それは、この段階での膨潤は後の作業性を著しく阻害するからである。したがつて短時間でかつ低温で水処理つまり水洗を行うのが好ましく40℃以下で10分以下で行うのが普通である。

またアルカリ処理と水処理との間に稀硫酸、塩酸等の酸で中和処理を短時間すると後の水処理での膨潤を抑制するので好ましい。

本発明における水処理方法は、アルカリ処理されたアタリル系ポリマーを水槽に浸漬するか、又は水槽中を連続的に通すことによつてなされるのが普通である。

本発明においてアタリル系ポリマー分散液に重鉛華、シリカ、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム等の粉末を添加分散したものを製膜あるいはフィルム成形、シート成形して

フィルム又はシートにしたものを用いることができ、このものは親水性付与の目的には一層適合するからである。

次に本発明を実施例で説明する。

実施例 1

2-エチルヘキシルアクリレート45モル%、ブチルアクリレート20モル%、メチルメタクリレート28モル%、ヒドロキシエチルメタクリレート5モル%及びアクリル酸2モル%からなるアクリル系ポリマー（分子量 3×10^4 ）を水に分散して得たエマルジョンを、ポリプロピレン繊維（繊維の太さ1デニール）の不織布上に厚さ80 μ （目付量30g/㎡）に塗布し、次に60℃で約2時間乾燥した。

次にこれを40重量%の苛性ソーダ水溶液に80℃で約4時間浸漬してアルカリ処理を行った後取出し、次に水洗したのち常温で通風乾燥して本発明による親水化アクリル系ポリマーの膜付き不織布を得た。

かくして得た膜付き不織布を20℃の水に5

4分水洗した。水洗後常温で通風乾燥して本発明による親水化アクリル系ポリマーの膜付き不織布すなわち親水化複合膜を得た。この膜は20℃の水に5分浸漬後の重量膨潤率が200%であり、大きな親水性を有していることが判つた。

以上の如く、本発明は、簡単な処理で本来親水性のないアクリル系ポリマーを容易に親水化することができるので親水性を必要とする用途特に電池用セパレータ、流体の分離膜などとしての新規な用途にアクリル系ポリマーの使用が可能になりアクリル系ポリマーの用途の拡大をもたらすなど工業的価値の極めて高いものである。

分間浸漬したところ膜の重量膨潤率は160%であつた。したがつてこの膜は大きな親水性を有することが判つた。

なお、本発明の処理を施す前の重量膨潤率は、ほとんど0%で親水性を有しなかつた。

実施例 2

メチルメタクリレート30モル%、イソプロピルアクリレート40モル%、スチレン20モル%、アクリル酸1.2モル%及び酢酸ビニル8.8モル%からなるアクリル系ポリマーを非イオン系界面活性剤にて水に分散してなるエマルジョン（アクリル系ポリマー濃度50%）をポリエチレン-ナイロン混抄系不織布（厚さ80 μ ）に含浸させ、これを常温で乾燥し続いて80℃で約40分熱処理して厚さ80 μ の複合膜を得た。目付量は50g/㎡であつた。

かくして得た複合膜を20重量%の苛性ソーダ水溶液に80℃で約4時間浸漬した後取出し、多量の稀硫酸（PH2）中に約45秒浸漬し、次に洗淨バスに入れ、泥水にさらすようにして約



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-017121

(43)Date of publication of application : 01.02.1983

(51)Int.Cl.

C08J 3/06

C08F 8/12

(21)Application number : 56-116061

(71)Applicant : FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE
FURUKAWA BATTERY CO LTD:THE

(22)Date of filing : 24.07.1981

(72)Inventor : NOJIRI AKIO
SAWAZAKI TAKASHI
NAKAMURA KIMIYUKI

(54) PROCESS FOR RENDERING ACRYLIC POLYMER HYDROPHILIC

(57)Abstract:

PURPOSE: To adapt an acrylic polymer to battery separators, fluid separation membranes, etc., by treating the polymer with an alkali and then with water.

CONSTITUTION: An acrylic polymer is treated with an alkali and then with water. The acrylic polymer which is used is one having at least 30mol% acrylate ester and/or methacrylate ester as monomer components. Other comonomers include acrylic acid, methacrylic acid, vinyl chloride, ethylene, acrylamide, etc. In case where a hydrophilic monomer such as acrylic acid or maleic acid is used as a comonomer, the content of such a monomer is limited to below 10mol%. The reason for this is to maintain the waterproof property of the acrylic polymer. The above alkali treatment consists of treating an acrylic polymer with an aqueous solution containing at least 5wt% alkali such as caustic soda or calcium hydroxide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)